

und Wasser gewaschen, mit CaCl_2 getrocknet usw.; schließlich wurden sie im Vakuum destilliert.

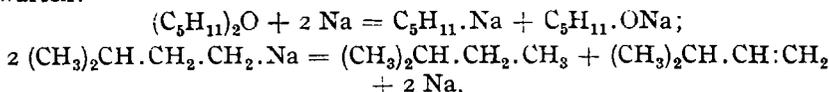
Die I. Fraktion ergab dabei 3.3 g eines Amylenbromids (Sdp._{20} 72° , $d_4^{15} = 1.68608$).

0.1608 g Sbst.: 0.2626 g AgBr. — $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Br}_2$. Ber. Br 69.52. Gef. Br 69.50.

γ -Amylen, $\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{C}:\text{CH}_2$, siedet bei $31-32^\circ$, und sein Bromid hat den Sdp._{15} $68-71^\circ$ und $d_4^{15} = 1.6921^{10}$. Aus der Ausbeute an Bromid kann man andererseits schließen, daß dem γ -Amylen Isopentan (Sdp. $31-32^\circ$) beigemischt ist, denn 2.6 g von reinem Amylen müßten ca. 9.4 g Bromid liefern.

Aus der II. Fraktion wurde ein Bromid mit dem Sdp._{28} $75-80^\circ$ erhalten. Trimethyl-äthylen, $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}(\text{CH}_3)$, siedet bei 38° , und sein Bromid hat den $\text{Sdp.}_{16} = 64-66^{11}$, was etwa dem Sdp._{28} $77-79^\circ$ entspricht. Die II. Fraktion besteht also hauptsächlich aus Trimethyl-äthylen.

Man müßte eigentlich die Bildung von Isopropyl-äthylen (Sdp. $21-21.5^\circ$) erwarten:



anstatt dessen bilden sich, wahrscheinlich durch Isomerisation, γ -Amylen und Trimethyl-äthylen, ähnlich wie bei den oben zitierten Versuchen von Nef (über die Zersetzung von Na-Isoamylat). Übrigens muß man bemerken, daß weder gewöhnlicher Isoamylalkohol noch Isoamyläther einheitlich sind; beide enthalten außer der Isoamyl- noch die Methyl-äthyl-äthyl-Gruppe, $\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{CH}.\text{CH}_2-$, welche vielleicht die Ursache der Bildung von γ -Amylen ist.

322. Paul Schorigin: Über die Carbinol-Umlagerung von Benzyläthern (I).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Moskau.]

(Eingegangen am 9. August 1924.)

In der vorhergehenden Abhandlung wurde bereits kurz erwähnt, daß bei der Zersetzung von Benzyläthern durch Natrium auch eine Umlagerung dieser Äther zu den entsprechenden sek. Phenylcarbinolen stattfindet: $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{O}.\text{R} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}(\text{OH}).\text{R}$. So liefert z. B. Benzyl-phenyl-äther beim Erwärmen mit Na-Draht in zugeschmolzenen Röhren auf 100° Benzhydrol, und zwar mit ziemlich guter Ausbeute (30—35 %): $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{O}.\text{C}_6\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}(\text{OH}).\text{C}_6\text{H}_5$. Mit etwas schlechterer Ausbeute erfolgt eine ähnliche Umlagerung auch mit Benzyl-äthyl- und Benzyl- β -naphthyl-äther: $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{O}.\text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}(\text{OH}).\text{C}_2\text{H}_5$; $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{O}.\text{C}_{10}\text{H}_7 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}(\text{OH}).\text{C}_{10}\text{H}_7$. Das Radikal R kann also eine Alkylgruppe, ein Phenyl- oder Naphthyl-Rest sein; das Wesentliche für diese Umlagerung ist also die Anwesenheit einer Benzylgruppe. Die Umlagerung ist wahrscheinlich infolge starker Valenzbeanspruchung des zentralen C-Atoms seitens der Phenylgruppe und damit bedingter loser Bindung beider H-Atome ermöglicht. Aus der Tatsache, daß β -Naphthyl-benzyl-äther

¹⁰⁾ Wassiljew, *Ж.* **30**, 993.

¹¹⁾ Ipatjew, *Ж.* **27**, 357.

β -Naphthyl-carbinol liefert, kann man vorläufig schließen, daß das Radikal R mit dem gleichen Kohlenstoffatom, mit dem es zuvor mit dem Sauerstoffatom verbunden war, nun auch am Zentral-Kohlenstoffatom haftet.

Diese eigentümliche Umlagerung verdient ein näheres Studium, und ich werde sie in verschiedenen Richtungen weiter verfolgen, um deren Mechanismus aufzuklären; es sollen einerseits substituierte Benzyläther, andererseits die Äther von Naphthyl-carbinolen, $C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot OR$, usw. untersucht werden. Dieselbe Umlagerung wird wahrscheinlich auch durch Kalium hervorgerufen.

Beschreibung der Versuche.

1. Benzyl-phenyl-äther.

Man erwärmt ein Gemisch von 20 g dieses Äthers mit 8 g Na-Draht in einem zugeschmolzenen Rohre auf siedendem Wasserbade während 20 bis 30 Stdn.; man erhält eine prachtvoll granat-rote, feste Masse, welche mit teilweise unverändert gebliebenem Na-Draht durchsetzt ist; über die Bildung von $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Na$ als Ursache dieser Farbe vergl. meine vorhergehende Abhandlung. Beim Öffnen des erkalteten Rohres beobachtet man keinen inneren Druck. Die Masse im Rohre wird mehrmals mit feuchtem Äther behandelt, mit Hilfe eines Glasstabes zerstoßen, die ätherische Lösung aufgeschlämmt und abgossen, bis im Rohre nur blankes, kompaktes Natrium zurückbleibt. Die ätherische Flüssigkeit wird dann unter einem Rückflußkühler mit Alkohol und Wasser versetzt, die ätherische Schicht abgetrennt, mit NaOH-Lösung gewaschen und mit Na_2SO_4 getrocknet; nach Abdestillieren des Äthers wird der Rückstand zuerst unter gewöhnlichen Druck erhitzt, wobei ca. 1 g Toluol abdestilliert, und dann einer Destillation im Vakuum unterworfen; als Hauptfraktion geht bei 176° (13 mm) reines Benzhydrol über, das sofort krystallinisch erstarrt. Farblose Nadeln (aus wäßrigem Alkohol). Schmp. $67-68^{\circ}$. Ausbeute ca. 6—7 g.

0.1952 g Sbst.: 0.6088 g CO_2 , 0.1167 g H_2O .

$C_{13}H_{12}O$. Ber. C 84.74, H 6.57. Gef. C 85.05, H 6.69.

Mol.-Gew.-Bestimmung: 0.1020 g Sbst., 8.1 g Benzol, 0.35 $^{\circ}$ Depression.

Ber. Mol.-Gew. 184.1. Gef. Mol.-Gew. 182.4.

Hydroxyl-Bestimmung nach Zerewitinoff (in Xylol). 0.0737 g Sbst.: 8.6 ccm CH_4 (0° , 760 mm).

Ber. für $C_{13}H_{11}(OH)$ 9.23% (OH) oder 1.00 (OH). Gef. 8.92% (OH) oder 0.97 (OH).

Zur weiteren Identifizierung mit Benzhydrol wurde die erhaltene Substanz mit Beckmannschem Chromsäure-Gemisch oxydiert, wobei fast quantitativ reines Benzophenon (aus 5 g Sbst. 4 g Benzophenon) erhalten wurde. Aus der wäßrigen alkalischen Schicht (siehe oben) erhält man durch Ansäuern, Ausschütteln mit Äther usw. ca. 5 g reines Phenol.

Der Versuch wurde mehrmals mit demselben Resultate wiederholt.

2. Benzyl-äthyl-äther.

Ein Gemisch von 14 g Benzyl-äthyl-äther und 5 g Na-Draht wurde während $4\frac{1}{2}$ Stdn. auf $130-210^{\circ}$ in einem H-Strome erhitzt. Die aus dem Rückflußkühler austretenden Gase passierten zuerst ein auf -21° abgekühltes U-Rohr und dann Bromwasser. Im U-Rohre kondensierte sich Toluol (ca. 0.6 g), aus dem Bromwasser wurde Äthylenbromid erhalten; weitere 2.2 g Toluol wurden beim Erwärmen des Reaktionsgemisches mit absteigendem Kühler erhalten. Nach dem Erkalten wurden absol. Äther und Wasser zugesetzt, aus der wäßrigen Schicht ca. 0.5 g Äthylalkohol isoliert (über

die Isolierung von Alkohol vergl. in der vorhergehenden Abhandlung die Zersetzung von β -Naphthyl-äthyl-äther). Die ätherische Schicht wurde mit Na_2SO_4 getrocknet, der Äther abgetrieben und der Rückstand im Vakuum destilliert; als Hauptfraktion erhält man ca. 4.5 g einer farblosen Flüssigkeit, welche bei $112-115^\circ$ (20 mm) übergeht und das spez. Gew. $d_4^{21} = 1.016$ hat; sie ist offenbar nichts anderes als ein durch Benzylalkohol (Sdp.₂₀ 107° , $d_4^{20} = 1.043$) verunreinigtes Phenyl-äthyl-carbinol (Sdp.₂₀ $112-113^\circ$, $d_4^{20} = 1.016$)¹⁾; dafür spricht ebenfalls die Elementaranalyse (H-Gehalt) und die (OH)-Bestimmung nach Zerewitinoff, welche Zahlen ergibt, die zwischen dem (OH)-Gehalt von Benzylalkohol (15.74 %) und dem von Phenyl-äthyl-carbinol (13.23 %) schwanken.

0.1839 g Sbst.: 0.5300 g CO_2 , 0.1366 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$. Ber. C 79.35, H 8.89. $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$. Ber. C 79.21, H 5.70. Gef. C 78.61, H 8.31.

Zum sicheren Nachweis von Phenyl-äthyl-carbinol in diesem Gemische wurde es einer Oxydation mit Beckmannscher Chromsäure-Mischung unterworfen, das gebildete Keton (nebst Benzoesäure und Benzaldehyd, aus Benzylalkohol stammend) mit Wasserdampf übergetrieben, das Destillat mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung durch Waschen mit Natronlauge von Benzoesäure befreit und mit CaCl_2 getrocknet; der Rückstand ging unter gewöhnlichem Druck bei $185-212^\circ$ (Hauptmenge bei $210-212^\circ$) über (Sdp. des Benzaldehyds 179° , des Phenyl-äthyl-ketons 215°); zur näheren Charakterisierung des entstandenen Ketons wurde die erhaltene Substanz mit einer wäßrigen Lösung von Semicarbazid-Chlorhydrat und Na-Acetat behandelt und das ausgeschiedene Semicarbazon aus Methylalkohol umkrystallisiert: farblose Nadelchen mit dem für das Semicarbazon des Phenyl-äthyl-ketons charakteristischem Schmp. $174-175^\circ$ (korr.)²⁾.

3. β -Naphthyl-benzyl-äther.

Über die Ausführung der betreffenden Reaktion und die Verarbeitung von Reaktionsprodukten' vergl. in meiner vorhergehenden Abhandlung die Zersetzung dieses Äthers. Die erhaltene neutrale ätherische Lösung ergab einen Rückstand, der beim Destillieren im Vakuum als Hauptfraktion ca. 2.7 g einer zähen Flüssigkeit (Sdp.₂₀ $260-270^\circ$) lieferte, die beim längeren Stehen allmählich zu Sphärokrystallen erstarrte. Die Masse wurde abgepreßt, zweimal aus wäßrigem Alkohol und schließlich aus Ligroin umkrystallisiert. Farblose Nadelchen, die zur Bildung von Sphärokrystallen geneigt sind; sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwerer in Ligroin. Schmp. $87-88^\circ$.

0.1768 g Sbst.: 0.5681 g CO_2 , 0.0972 g H_2O .

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}$. Ber. C 87.14, H 6.03. Gef. C 87.63, H 6.15.

Nach der Elementaranalyse ist diese Substanz Phenyl-naphthyl-carbinol; im Schmelzpunkt nähert sie sich dem α -Isomeren, das den Schmp. $85-86^\circ$ hat³⁾, das β -Isomer soll dagegen nach Perrier und Caille⁴⁾ bei 83° schmelzen. Eine Mischprobe meiner Substanz mit α -Naphthyl-phenyl-carbinol (aus Benzaldehyd und $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{.MgBr}$ dargestellt) verflüssigte sich aber schon unter 70° ; außerdem zeigt meine Substanz mit H_2SO_4 die für β -Naphthyl-carbinol charakteristische dunkelrote Färbung (das α -Isomere gibt dabei eine dunkelviolette Lösung). Man muß also annehmen, daß die erhaltene Substanz β -Naphthyl-phenyl-carbinol ist und daß sein Schmelzpunkt

¹⁾ P. Schorigin, B. **41**, 2721 [1908]. ²⁾ P. Schorigin, loc. cit.

³⁾ Lehne, B. **13**, 359 [1880]; Acree, B. **37**, 2753 [1904].

⁴⁾ Bl. [4] **3**, 736; C. **1908**, II 600.

höher, als Perrier und Caille angeben, liegt: 87–88° statt 83°; diese Forscher haben bekanntlich ihr Carbinol durch Reduktion des entsprechenden Ketons dargestellt; das Keton konnte aber schwerlich vollkommen frei vom α -Isomeren sein: es wurde nach der Friedel-Craftssche Methode aus Naphthalin dargestellt. Zudem haben bekanntlich weitaus die meisten Derivate der β -Reihe höhere Schmelzpunkte als die entsprechenden Verbindungen der α -Reihe des Naphthalins, darum könnte man eigentlich erwarten, daß β -Naphthyl-phenyl-carbinol auch höher als sein α -Isomeres schmelzen müßte.

Berichtigungen.

Jahrg. 57, Heft 7, S. 1135, 77 mm = 19. Zeile v. o. lies:

β -Isonitroso- γ -*m*-tolylisoxazolon (VIII). Hëllgelbes Krystal-
statt: β -Benzolazo- γ -*m*-tolyl-isoxazolon (X). Aus dem Tolyl-isoxa-

Jahrg. 57, Heft 7, S. 1145. In der Tabelle ist in der zweiten Kolumne („verw. Alkali ccm“) die 7. und 8. Zahl von oben zu vertauschen: Es muß heißen „1 ccm . 2-n. NaOH“ und „10 ccm . . . ⁿ/₁₀-NaOH“.
